Über Phtalylderivate.

Ein Beitrag zur Kenntniss der unter Wasseraustritt stattfindenden Condensationen.

Habilitationsschrift

welche mit

Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Marburg

zur

Erlangung der venia docendi

am 24. Oktober 1885 Mittags 12 Uhr

öffentlich vertheidigen wird

Wilhelm Roser
Dr. phil.

MARBURG.
Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).
1885.

Über Phtalylderivate.

Ein Beitrag zur Kenntniss der mehr basischen Säurehydrazide (Condensationen).

Habilitationsschrift

zur

Erlangung der Lehrbefähigung für das Fach

der

Chemie

an der

k. k. technischen Hochschule in Wien

vorgelegt von

Wien, 1900.

In der organischen Chemie sind diejenigen synthetischen Reactionen von hervorragender Bedeutung, welche eine Vereinigung der Moleküle durch Affinitäten der Kohlenstoffatome herbeiführen, sie haben wesentlich zur Förderung unserer Kenntnisse und zur Entwicklung unserer heutigen Auffassung von der Lehre der Atomverkettung beigetragen. Zur Erreichung einer solchen Vereinigung der Moleküle waren lange Zeit nur wenige allgemeinerer Anwendung fähige Methoden bekannt, dieselben gründeten sich auf die Verwandschaft von Metallen zu Halogenen oder Sauerstoff so z. B. die Synthesen nach Wurtz und Fittig und die zahlreichen Synthesen mit Zinkalkylen. Ausser diesen stehen uns jetzt eine Reihe anderer Reactionen zu Gebote, welche unter Wasseraustritt, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, Ammoniak etc. verlaufend, den Aufbau von Verbindungen ermöglichen; man fasst diese wohl auch unter der Bezeichnung Condensationen zusammen.

Die wichtigeren Gesichtspunkte für die unter Wasseraustritt stattfindenden Condensationen, zu deren Kenntniss auch die vorliegende Untersuchung einen Beitrag bringt, beabsichtige ich zusammenzustellen, ehe ich auf meine Versuche eingehe.

Nur einer Deutung fähig sind diejenigen Condensationen, bei welchen zwei Moleküle vereinigt werden und das austretende Wassermolekül aus dem Hydroxyl des einen Moleküls und einem Wasserstoffatom des anderen Moleküls entsteht, wie bei der Bildung des Diphenylmethans nach V. Meyer und Wurster aus Benzylalkohol und Benzol, des Benzophenons nach Merz und Kollarits aus Benzoesäure

und Benzol; oder bei welchen drei Moleküle unter Abspaltung von Wasser zusammentreten und der Sauerstoff einem Carbonyl, die beiden Wasserstoffatome zwei anderen Molekülen entnommen werden, so bei der Entstehung von Diphenyläthan aus Acetaldehyd und Benzol nach Baeyer.

Weniger einfach werden die Verhältnisse, wenn die Vereinigung zweier Moleküle durch den Austritt des Sauerstoffatoms eines Carbonyls vermittelt wird; unter dahin gehörigen Reactionen sind die Condensationenen der Aldehyde und Ketone unter sich und die der Aldehyde mit Säuren hervorzuheben, man dachte sich den Verlauf derselben im Allgemeinen so, dass das Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen des anderen Moleküls austrete, wie es Kekulé für die Bildung des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd annahm

$$CH_3\,CHO + CH_3\,CHO = CH_3\,CH = CH - CHO + H_2\,O$$

und wie es bei den Synthesen nach Perkin z. B. derjenigen der Zimmtsäure stattfindet.

Man übersah indessen bei jener Auffassung, dass eine der einfachsten Condensationen, die schon erwähnte Crotonaldehydbildung, nicht direct, sondern dass in erster Linie eine einfache Addition der Moleküle stattfindet

$$CH_3\,.\,CHO + CH_3\,CHO = CH_3\,CH(OH) - CH_2\,.\,CHO,$$

dass zuerst nach Wurtz Aldol entsteht.

Eine solche primäre Addition der Moleküle hat man wahrscheinlich bei allen derartigen Condensationen*) anzunehmen;

---

1) A. d. Ch. 216.[117].

*) Auch bei der Vereinigung dreier Moleküle unter Wasseraustritt hat man wahrscheinlich zuerst Addition zweier Moleküle anzunehmen und weitere Umsetzung des so entstehenden Produkts mit dem dritten Molekül unter Wasseraustritt; eine dafür sprechende Beobachtung hat Böttinger bei seiner Untersuchung über die Condensationen mit Brenztraubensäure gemacht, er fand, dass die Dibrombrenztraubensäure mit Benzol resp. Toluol zu Dibromatrolactinsäure resp. Methyldibromatrolactinsäure zusammentritt (Ber. 14.[1835.1595]) und Baeyer hat schon früher (Ber. 5.[280]) die Condensationen der Aldehyde mit Phenolen in jenem Sinne erklärt.

dem Aldol entsprechende Verbindungen sind in der letzten Zeit mehrfach zur Beobachtung gekommen und Fittig's Untersuchungen über die Perkin'sche Reaction haben gezeigt, dass auch hier die Wasserabspaltung ein secundärer Process ist.

Aus der Beobachtung des Zwischengliedes Aldol bei der Bildung des Crotonaldehyds ergibt sich als Consequenz, dass neben der gewöhnlich angenommen Constitutionsformel für jenen Aldehyd a priori auch folgende Formel Berechtigung hat

$$CH_3 = CH - CH_2 - CHO.$$

Ebenso wird neben Formel 1) für Mesityloxyd auch Formel 2) zu berücksichtigen sein

1) $CH_3 - C(CH_3) = CH - CO - CH_3$ 2) $CH_3 - C(=CH_2) - CH_2 - CO - CH_3$,

auf welch letztere Hantzsch[1]) in seiner Untersuchung über die Condensationsprodukte des Acetessigäthers hingewiesen hat.

Die Wasserabspaltung bei derartigen Condensationen verläuft also so, dass das Sauerstoffatom entweder mit 2 Wasserstoffatomen des anderen Moleküls oder aber mit je einem aus jedem der beiden Moleküle austritt. Im Sinne der zweiten Art des Wasseraustritts hatte man denn auch verschiedene neuere Beobachtungen zu interpretiren so z. B. die Synthesen von Derivaten des Cumarius aus Acetessigäther (resp. Aepfelsäure) und Phenolen nach von Pechmann[2]) und diejenigen von Chinolinderivaten aus Acetessigäther und Anilinen nach Knorr[3]).

Beziehentlich der Wasserstoffatome, welche bei den Condensationen austreten, ergibt sich aus den vorhandenen Beobachtungen folgende Gesetzmässigkeit: die Wasserstoffatome werden entweder einem aromatischen Radikal, dem Thiophen[4])

1) A. d. Ch. 222. 45.
2) Ber. 16 2119. 17. 929.
3) Ber. 16. 2593. 17. 540.
4) V. Meyer Ber. 16. 2974.

oder Pyrrolring [1])*), oder aber einem mit dem negativen Carbonyl (—CO—; —CHO; —COOH) verbundenen Kohlenstoffatom entnommen. Andere negative Gruppen scheinen das Carbonyl vertreten zu können, wenigstens hat Priebs [2]) gezeigt, dass sich Nitroaethane mit Aldehyden unter Wasseraustritt vereinigen lassen. Dass auch bei der Perkin'schen Reaction, welche ursprünglich anders interpretirt wurde, der Aldehyd mit dem dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatom zusammentritt, haben die Untersuchungen von Fittig [3]), Conrad und Bischoff [4]) bewiesen.

Die Ausnahmen von dieser Gesetzmässigkeit scheinen besonders bemerkenswerth; mir ist nur die Condensationsfähigkeit methylirter Chinoline und Pyridine, deren Methylgruppen nach E. Jakobsen und L. Reimer [5]), Wallach und Wüsten [6]) bei den Condensationen den Wasserstoff abgeben, und die Bildung des Diphtalyls aus Phtalsäureanhydrid und Phtalid nach Gräbe und Guye [7]) als solche bekannt.

Neben den vorerwähnten Condensationen sind diejenigen besonders interessant, welche jenen ganz analog aber innerhalb eines Moleküls stattfinden, die sogenannten inneren Condensationen (auch wohl als Ringschliessungen bezeichnet). Dahin gehören unter anderen die Mesitylen- und Triphenylbenzolbildung, die Anthrachinonsynthese aus o-Benzoylbenzoesäure, die von Baeyer [8]) untersuchte Umwandlung von Derivaten der Triphenylmethancarbonsäure in solche des Anthracens; die Beobachtungen

1) Ciamician u. Silber Ber. 17. 142.

*) Das vermuthlich analoge Verhalten von Furfuranderivaten ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

2) A. d. Ch. 225. 319.

3) A. d. Ch. 195. 171. 216. 97.

4) A. d. Ch. 204. 188.

5) Ber. 16. 2602.

6) Ber. 16. 2007.

7) Ber. 17. 2851.

8) A. d. Ch. 202. 45.

von Pechmann's[1]) über Bildung von Naphtalinderivaten aus Benzolderivaten mit viergliedriger Seitenkette, und die von Fittig und Erdmann[2]) entdeckte Synthese des α Naphtols aus Phenylisocrotonsäure.

Diesen Beispielen dürfte auch die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{12}$ aus Phenylacetaldehyd zuzuzählen sein, dessen Verhalten nach Zincke und Breuer[3]) am besten mit der Constitution eines Phenylnaphtalins im Einklang steht. Die Entstehung desselben aus Phenylacetaldehyd ist indessen nur verständlich, wenn berücksichtigt wird, dass die Condensation so stattfinden kann, dass die Sauerstoffatome mit zwei Wasserstoffatomen von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen austreten; als Zwischenprodukt hätte man dann einen Phenyl-phenylisocrotonaldehyd anzunehmen,

$$C_6H_5CH_2.CHO + C_6H_5CH_2.CHO = C_6H_5CH = CH - CH(C_6H_5).CHO.$$

dessen Umwandlung in β Phenylnaphtalin ganz derjenigen der Phenylisocrotonsäure in α Naphtol entsprechen würde.

An diese Beobachtungen anknüpfend beabsichtigte ich Versuche mit den Säuren

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = CH - CH_2COOH \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ \;\;CO - O \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4 - C = CH - CH(CH_3)COOH. \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ \;\;CO - O \end{array}$$

$$C_6H_4(1)COOH(2)CO - CH_2 - CH_2 - CO(2)COOH(1)C_6H_4.$$

um dieselben entsprechend der analog constituirten Phenylisocrotonsäure in Naphtalinderivate umzuwandeln. Die beiden ersten Säuren hoffte ich durch Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Bernsteinsäure resp. Brenzweinsäure erhalten zu können, die letzte ist das Verseifungsprodukt des von Gabriel[4]) aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure erhaltenen Aethindiphtalyls. Meine Untersuchung bezieht sich demnach auf die

---

1) Ber. 15. 881. Ber. 16. 516.
2) A. d. Ch. 227. 243.
3) A. d. Ch. 226. 59.
4) Ber. 10. 1559.

1) aus Bernsteinsäure und Phalsäureanhydrid

2) aus Brenzweinsäure und Phtalsäureanhydrid

entstehenden Condensationsprodukte und deren Umwandlungen; durch die hier gemachten Beobachtungen war ich zu Versuchen mit Phtalylessigsäure veranlasst, welche ich im Ausschluss an jene mittheile. Zunächst werden Darstellungsweise und Trennung der Condensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure, sodann diese:

1) Aethindiphtalyl (Phtalylessigsäure und Acetophenoncarbonsäure).

2) Doppellacton der β Benzoylpropion-o-carbonsäure. (Phtalimidylessigsäure).

3) Isoäthindipthalyl.

4) Diphtalsuccinanilid.

mit ihren Derivaten und schliesslich die aus Phtalsäureanhydrid und Benzweinsäure entstehenden Verbindungen beschrieben.

Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Bernsteinsäure.

Von Gabriel[1]) wurde schon die Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Bernsteinsäure unter Einwirkung von Natriumacetat untersucht, er beobachtete, dass jene Verbindungen unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure zusammentreten und das Aethindiphtalyl liefern. Ich bediente mich des gleichen Condensationsmittels, nachdem Versuche mit andern, wie Essigsäureanhydrid*) Chlorzink und Schwefelsäure zu keinem Resultat geführt hatten, und fand, dass ausser jenem Aethindiphtalyl nach andere Verbindungen entstehen.

Gabriel empfahl zur Darstellung des Aethindiphtalyls gleiche Gewichtstheile Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure mit $^1/_3$ Gewichtstheil Natriumacetat 1 bis 2 Stunden gelinde zu erhitzen, bei Innehaltung der gleichen Mengenverhältnisse erhitzte ich die sorgfältig gemischte Masse eine Stunde im Ölbad auf 240—250°. Das gelb gefärbte Reactionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht, welches beim Erkalten eine Verbindung $C_{11}H_8O_4$, von mir als Doppellacton bezeichnet, auskrystallisiren liess. Zur Entfernung einer geringen Menge eines braunen Nebenprodukts, wurde die in Wasser unlösliche Masse mit heissem Alkohol behandelt, bis derselbe nur noch hellgelb gefärbt wurde. Der gelbe krystallinische Rückstand wurde sodann in kochendem Nitrobenzol gelöst; aus diesem krystallisiren zuerst die gelben Nadeln des von Gabriel beschriebenen und unter-

1) Ber. 10. 1559. 2207.

*) Wendet man als Wasser entziehendes Mittel Essigsäureanhydrid an und erwärmt Phtalsäureanhydrid und bernsteinsaures Natrium im Wasserbad mit demselben, so färbt sich die Masse vorübergehend roth, es findet Kohlensäureentwicklung statt und als Reactionsprodukt erhält man eine braune amorphe in Alkalien lösliche Verbindung.

suchten Aethindiphtalyls, welchem sich bei weiterem Erkalten rothe Nadeln beimischen. Um diese zu trennen wurde noch warm filtrirt und solche fractionirte Krystallisation zur vollständigen Abscheidung des Aethindiphtalyls einige Male wiederholt. Die später krystallisirenden Partien wurden mit den im Nitrobenzol gelöst bleibenden und durch Abdestelliren desselben gewonnenen Produkten vereinigt; sie bestehen noch aus dem Gemenge zweier neuer Verbindungen, ausser den rothen Nadeln ist eine in Nitrobenzol leichter als Aethindiphtalyl lösliche gelbe Verbindung vorhanden. Diese durch Krystallisation zu trennen wurde vergeblich versucht, eine Reindarstellung der rothen Nadeln gelingt jedoch leicht, indem man jene Produkte in kochendem Anilin löst; beim Erkalten krystallisiren sodann die rothen Nadeln, welche eine dem Aethindiphtalyl isomere Verbindung sind, — ich bezeichne sie als Isoäthindiphtalyl — während die gelben Nadeln in eine Anilinverbindung, Diphtalsuccinanilid verwandelt, in dem Anilin gelöst bleiben.

Die Ausbeute an Isoäthindiphtalyl und Diphtalsuccinanilid ist gering, sie beträgt aus 100 gr Phtalsäureanhydrid etwa 0,5 gr resp. 1 gr, an Aethindiphtalyl erhält man 25—30 gr, an Doppellacton 10—15 gr.

1. Derivate des Aethindiphtalyls.

Zunächst untersuchte ich das Verhalten der aus dem Aethindiphtalyl bei Einwirkung von Alkalien entstehenden Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure gegen Wasser entziehende Mittel, concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure und war durch die Beobachtungen veranlasst auch die Benzoylessig-o-carbonsäure und Acetophenon-o-carbonsäure der Einwirkung von Schwefelsäure zu unterwerfen; ich beobachtete dabei den Übergang der Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure und der Benzoylessig-o-carbonsäure in Aethindiphtalyl resp. Phtalylessigsäure entsprechend folgenden Gleichungen:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_4-CO-CH_2- \\ | \\ COOH \end{matrix}\right)_2 - C_2H_2O = \left(\begin{matrix} C_6H_4-C=CH- \\ | \quad\quad | \\ CO \quad O \end{matrix}\right)_2$$

Aethylenbenzoyl-o-carboasäure — Aethindiphtalyl.

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO-CH_2.COOH \\ | \\ COPH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_6H_4-C=CH-COOH \\ | \quad\quad | \\ CO \quad O \end{matrix}$$

Benzoylessig-o-carbonsäure — Phtalylessigsäure

also den Übergang von Ketonsäuren in Lactone, auf welchen ich nachher zurückkomme. Auch der Acetophenon-o-carbonsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure ein Molekül Wasser entzogen

$$C_6H_4(COOH)-CO-CH_3 - H_2O = C_9H_6O_2$$

die entstehende Verbindung $C_9H_6O_2$ ist jedoch nicht das nach jenen Beobachtungen erwartete Phtalylmethylen*), sondern es kommt ihr das doppelte Molekulargewicht zu. Dies folgt aus der Untersuchung von Gabriel[1]), welcher die Verbindung gleichzeitig mit mir[2]) beschrieb und ihre Beziehungen zu einer Säure $C_{17}H_{13}O_3.COOH$ Biacetophenoncarbonsäure nachwiess.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ liefert successive zwei isomere Verbindungen $C_{18}H_{12}O_5$, als α und β Anhydrid bezeichnet, und Aethindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$, die eine der Verbindungen ist identisch mit dem von Gabriel[3]), durch Erhitzen obiger Säure für sich erhaltenen Anhydrid derselben.

---

*) Zur Nomenclatur einiger der zu besprechenden Verbindungen bemerke ich, dass man passend Phtalyl- und Phtaliddervate unterscheidet, jenachdem sie die ein oder zweiwerthigen Radikale

$$\begin{matrix} C_6H_4-C= \\ | \quad\quad | \\ CO \quad O \end{matrix} \text{ resp. } \begin{matrix} C_6H_4-CH- \\ | \quad\quad | \\ CO \quad O \end{matrix}$$

enthalten, und dementsprechend die Verbindungen benennt; z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_4-C=CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CO \quad O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4-CH-CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CO \quad O \end{matrix}$$

Phtalylmethylen. — Phtalidmethyl.

1) Ber. 17.2665.
2) Ber. 17.2621.
3) Ber. 11.2207.

Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure. Das Aethindiphtalyl löst sich in Kalilauge beim Kochen ziemlich leicht, wenn derselben etwas Alkohol zugesetzt wird, es ist dann nicht nothwendig die Verseifung im geschlossenen Rohr vorzunehmen. Zur Reinigung der aus der alkalischen Lösung gefällten Säure behandelte ich sie mit Chloroform, welches einen gelbrothen Farbstoff aufnimmt und krystallisirte das schon farblose Produkt aus Alkohol um. Den Schmelzpunkt der in Wasser und Alkohol schwerlöslichen Säure fand ich bei 172° (Gabriel gibt den Schmelzpnnkt 165—166° an).

Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure. Die Säure wurde durch Umschütteln in etwa der 15 fachen Menge Schwefelsäure gelöst und die gelbgefärbte Lösung sich selbst überlassen; nach einiger Zeit schieden sich feine gelbe Nadeln aus, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllten. Ihre Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse liessen sie als Aethindiphtalyl erkennen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoylessig-o-carbonsäure. Wie die vorerwähnte Aethylenbenzoyl--o-carbonsäure löst sich die Benzoylessig-o-carbonsäure leicht in concentrirter Schwefelsäure auf; die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Reactionsprodukt leicht als Phtalylessigsäure erkannt. Dieselbe Beobachtung hat auch Gabriel gemacht.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetophenoncarbonsäure. Die Lösung der Acetophenon-o-carbonsäure in concentrirter Schwefelsäure färbt sich nach längerem Stehen gelb und durch Wasser wird aus derselben ein harziges Produkt ausgefällt. Dieses wurde zuerst mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol und schliesslich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt; es wurden so farblose Blättchen ohne deutliche Krystallform erhalten.

Eine Analyse derselben ergab folgende Zahlen, welche die Zusammensetzung $C_9 H_6 O_2$ beweisen.

0,1418 gr Substanz gaben 0,3794 CO_2 und 0,0562 H_2O.

	Berechnet für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73,97	72,97
H	4,10	4,40.

Die Verbindung schmilzt bei 213—215°, ist in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol leicht dagegen in Essigsäure löslich; durch Alkalien wird sie in der Kälte nicht gelöst.

Wie schon erwähnt, hat Gabriel diese Verbindung auch erhalten und nachgewiesen, dass ihr die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ zukommt; in Folge dessen musste ich von Versuchen abstehen ihre Beziehungen zur Acetophenoncarbonsäure aufzuklären.

Verhalten der Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure. Erhitzt man die genannte Säure mit etwa der 10 fachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden im Wasserbad im geschlossenen Rohr, so enthält dasselbe ein Magma feiner gelber Nadeln; diese wurden nach Entfernung der Chlorwasserstoffsäure mit Alkohol gekocht, welcher Aethindiphtalyl ungelöst liess. Aus dem Alkohol krystallisiren feine Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren rein weiss erhalten wurden; die Analyse derselben zeigte, dass die neue Verbindung unter Austritt von einem Molekül Wasser aus der Diketonsäure entstanden ist.

0,0718 gr gaben 0,1853 CO_2 und 0,0270 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden.
C	70,13	70,38
H	3,89	4,17.

Die Verbindung $C_{18}H_{12}O_5$, das α Anhydrid, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, aus der heissen Lösung in letzteren krystallisirt sie in feinen bei 230—231° schmelzenden Nadeln, von Alkalien wird sie in der Kälte nicht gelöst.

Nach diesen Eigenschaften ist die Verbindung identisch mit derjenigen, welche Gabriel beim Erhitzen der Aethylenbenzoylcarbonsäure erhielt.

Um zu entscheiden, ob das α Anhydrid ein Zwischenprodukt zur Bildung des gleichzeitig mit ihm erhaltenen Aethin-

diphtalyls sei, wurde es nochmals mit Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr erhitzt und lieferte dabei in der That Aethindiphtalyl. Hiernach war man veranlasst in ihr die Verbindung der Constitution

$$\begin{array}{llllll} C_6H_4 - & C = CH - CH_2 - & & CO - C_6H_4 \\ | & | & & | \\ CO - & O & & OH - CO \end{array}$$

zu sehen, dem wiederspricht aber die Abwesenheit der Eigenschaften einer Säure, da sie sich nicht in Alkali löst.

Da das α Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$ durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Aethindiphtalyl übergeführt wird, musste man erwarten, dass kürzeres Erhitzen der Aethylenbenzoylcarbonsäure mit Salzsäure die erste Verbindung in grösserer Menge liefere; der Versuch lehrte ein isomeres β Anhydrid kennen.

Dieses β Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$ wird leicht erhalten, wenn die Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure mit etwa der 10fachen Menge Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr eine Stunde im Wasserbad erhitzt wird. Alkohol nimmt aus dem Reactionsprodukt beim Kochen unter Zurücklassung von wenig Aethindiphtalyl die neue Verbindung auf, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1587 gr gaben 0,4041 CO_2 und 0,0568 H_2O.

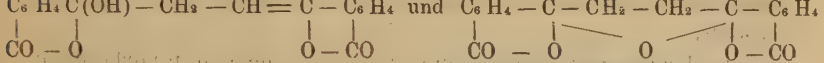
	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden.
C	70,13	69,53
H	3,89	3,97

Das β Anhydrid ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt aus demselbem in schönen Prismen, welche bei 200°—202° schmelzen. In kaltem Alkali ist es unlöslich, beim Kochen wird es von demselben, wie das α Anhydrid, in Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure verwandelt.

Die Entstehung des β Anhydrids neben dem α Anhydrid beobachtete ich auch beim Erhitzen der Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure für sich.

Das α Anhydrid glaubte schon Gabriel als das Säureanhydrid

auffassen zu sollen, die Existenz der isomeren Verbindung lässt die Berechtigung dieser Annahme zweifelhaft erscheinen, man kann die Entstehung auch folgender Verbindungen, welche noch in naher Beziehung zu Aethylenbenzoylcarbonsäure stehen, durch Austritt eines Moleküls Wasser aus dieser voraussehen:



und diese würden eine Umwandlung in Aethindiphtalyl auch eher verstehen lassen.

Das Carboxyl verhindert nach diesen Beobachtungen eine innere Condensation der Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure in der oben (p. 5) angedeuteten Richtung, indem es die Bildung von Lactonen veranlasst, dem konnte man vielleicht durch Überführung des Carboxyls in $-COOC_2H_5$ begegnen. Ich stellte daher den Aether der Säure dar durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische erwärmte Lösung der ersteren; während dieser Operation schieden sich aus der Lösung Nadeln des Aethindiphtalyl aus. Der durch Wasser als dicke Flüssigkeit ausgeschiedene, nicht weiter gereinigte Aether löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe, welche bald in Grün umschlug, und nach einiger Zeit fand eine reichliche Ausscheidung von Aethindiphtalyl statt; neben demselben beobachtete ich keine anderen Produkte.

Unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure geht daher der Aether wie die Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure selbst in Aethindiphtalyl über.

Die Umwandlung von Ketonsäuren in Lactone, welche nach dem Vorhergehenden die Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure und Benzoylessig-o-carbonsäure erleiden, ist schon in anderen Fällen zur Beobachtung gekommen. Fittig und Young[1]) sprechen

1) A. d. Ch. 216. 48.

auch gelegentlich der Untersuchung des Aethylacetbernsteinsäureäthers, welcher beim Kochen mit Salzsäure in die Ketolactonsäure übergeht, schon die Ansicht aus, dass jene Umwandlung eine allgemeine Reaction der Ketonsäuren sein dürfte.

Spiegel[1]) beobachtete sie bei verschiedenen Derivaten der Vulpinsäure, (Wolff[2]) fand, dass die Lävulinsäure destilirt ein Lacton liefert und auch die Bildung der Isodehydracetsäure aus Acetessigäther ist nach Hantzsch[3]) ein verwandter Process.

In der von mir über diesen Gegenstand gemachten vorläufigen Mittheilung[4]) erwähnte ich neben jenen Beispielen noch die Bildung der Carbopyrotritarsäure aus Diacetsuccinsäureäther, die entsprechende Umwandlung des Dibenzoylsuccinsäureäthers und die Rückbildung des Diphtalyls aus Diphtalaldehydsäure nach Ador[5]).

Die Bildung der Carbopyrotritarsäure hat inzwischen eine andere Interpretation gefunden; Knorr[6]) zeigte, dass diese Säure als ein Furfuranderivat nicht als eine Lactonsäure aufzufassen ist, und glaubt wohl mit Recht auch die von Baeyer und Perkin[7]) erhaltenen Derivate der Dibenzoylsuccinsäure als solche betrachten zu sollen*).

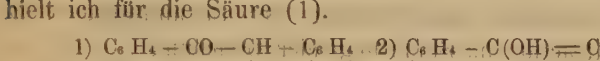
---

1) A. d. Ch. 219. 1.
2) A. d. Ch. 216. 52.
3) A. d. Ch. 221. 1.
4) Ber. 17. 2619.
5) A. d. Ch. 164. 236.
6) Ber. 17. 2863.
7) Ber. 17. 58.

*) Sowohl Dibenzoylsuccinsäure, die Derivate der Vulpinsäure, als auch Aethindiphtalyl können als Derivate des Diphenyldiacetylens aufgefasst werden, welches letztere durch seine von Baeyer entdeckten Beziehungen zum Indigo besonderes Interesse in Ausspruch nahm.

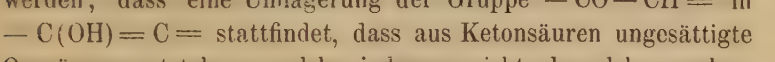
Nitrationsversuche des Aethindiphtalyls, unternommen, um vielleicht dem Indigo näher stehende Verbindungen zu erhalten, waren erfolglos; der zum gleichen Zweck gemachte Versuch α Nitrophtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure zu condensiren zeigte, dass sich dieselben beim Erhitzen mit Natriumacetat leicht vereinigen, neben braunen amorphen

Die Diphtalaldehydsäure oder Diphtalyllactonsäure, welche Ador aus Diphtalyl durch Einwirkung von Natronlauge gewann, hielt ich für die Säure (1).



Gräbe und Schmalzigaug[1]), welche die Verbindung neuerdings untersuchten, schreiben ihr die Constitution (2) zu; ich bin geneigt Formel (1) für richtig zu halten, da dieselbe die Verwandlung in Diphtalyl, nach Analogie der von mir untersuchten Ketonsäuren auch voraussehen lässt, eine Entscheidung für diese oder jene Formel wird die Reactionsfähigkeit mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin liefern.

Bei allen vorerwähnten Reactionen muss angenommen werden, dass eine Umlagerung der Gruppe $-CO-CH=$ in $-C(OH)=C=$ stattfindet, dass aus Ketonsäuren ungesättigte Oxysäuren entstehen, welche indessen nicht als solche sondern nur in ihren Derivaten zur Beobachtung kommen; so erklärt sich z. B. die Entstehung der Phtalylessigsäure aus Benzoylessig-o-carbonsäure entsprechend folgender Gleichung:



Hantsch[2]) weisst in seiner Abhandlung über die Condensationsprodukte des Acetessigäthers darauf hin, dass man jene Umlagerung auch als die Folge einer nach einander erfolgenden Aufnahme und Wiederabspaltung von Wasser ansehen d. h. durch die Annahme eines Übergangs der Gruppe $-CO-CH_2=$ in $-C(OH)_2-CH_2-$ erklären könne. Eine derartige Interpretation scheint in manchen Fällen, wie der Bildung der entsprechenden Lactone aus Lävulinsäure oder Diphtalyllactonsäure,

---

Produkten entsteht jedoch nur eine kleine Menge einer in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, auf deren Untersuchung verzichtet werden musste.

1) A. d. Ch. 228. 126.

2) A. d. Ch. 221 44.

weil diese schon beim Erhitzen der letzteren für sich stattfindet, nicht statthaft; auch hier ist jedoch eine entsprechende Auffassung nicht ausgeschlossen, beim Erhitzen der Lävulinsäure z. B. könnte eine Reaction im Sinne folgender Gleichung

$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH = CH_3-\underset{\underset{O}{|}}{C}(OH)-CH_2-\underset{\underset{CO}{|}}{CH_2}$$

also auch eine intermediäre Addition am Carbonyl stattfinden. Die Berechtigung zu einer solchen Erklärung könnte man vielleicht der Beobachtung Spiegels[1]) über die Bildung der Essigsäureadditionsprodukts des Dihydrocornicularlactons aus der Dihydrocornicularsäure entnehmen.

Die Annahme jener Umlagerung sagt aus, dass unter gewissen Verhältnissen das Hydroxyl neben doppelter Bindung, im Gegensatz zu der von Erlenmeyer ausgesprochenen Regel, die stabile Atomgruppirung ist, es ergibt sich daraus eine scheinbare Gleichberechtigung*) mehrerer Constitutionsformeln für eine und dieselbe Verbindung. Es sind dieselben Verhältnisse, welche mit Bezug auf Acetessigsäther zu vielfacher Discussion Veranlassung gaben.

2) Das Doppellacton der β Benzoylpropion-o-carbonsäure und seine Umsetzungen.

Durch Auskochen des Reactionsprodukts zwischen Phtalsäureanhydrid Bernsteinsäure und Natriumacetat mit Wasser wurde das Doppellacton $C_{11}H_8O_4$ erhalten, dessen Verhalten gegen Alkalien, gegen Reductionsmittel, beim Erhitzen und gegen Ammoniak untersucht wurde. Daran sich anschliessend wurde die aus Phtalylessigsäure mit Ammoniak entstehende Verbindung untersucht.

1) A. d.C h. 219.[39].

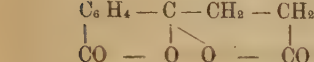
*) Diese Gleichberechtigung wurde von Zincke (Ber. 17.[3030]) zuerst hervorgehoben und später von Laar (Ber. 18.[648]) zum Gegenstand allgemeinerer Betrachtungen gemacht.

Die Entstehung des Doppellactons wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{11}H_8O_4 + CO_2 + H_2O;$$

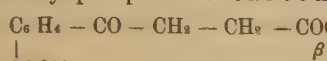
Phtalsäureanhydrid. Bernsteinsäure. Doppellacton.

die Entstehungsweise, Eigenschaften und Umsetzungen desselben stehen in Übereinstimmung mit folgender Constitutionsformel:



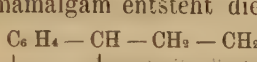
Doppellacton der β Benzoylpropion-o-carbonsäure.

Durch andauerndes Kochen mit Wasser, durch Alkalien oder Carbonate der Erdalkalien wird das Doppellacton in die β Benzoylpropion-o-carbonsäure übergeführt:



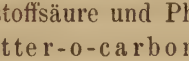
β Benzoylpropion-o-carbonsäure

mit Natriumamalgam entsteht die Phtalidpropionsäure:

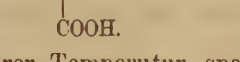


Phtalidpropionsäure;

durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird das Doppellacton zu γ Phenylbutter-o-carbonsäure reducirt:

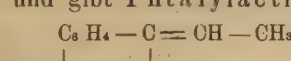


Bei höherer Temperatur spaltet das Doppellacton Kohlensäure ab und gibt Phtalylaethyliden,



Phtalyläthyliden,

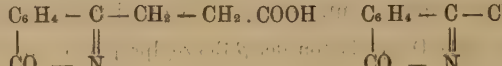
welches seinerseits durch Alkalien in die Benzoyläthyl-o-carbonsäure (Propiophenon-o-carbonsäure) übergeführt wird:



Benzoyläthyl-o-carbonsäure.

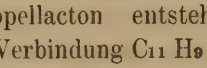
Die Einwirkung von Ammoniak auf das Doppellacton liefert verschiedene isomere Verbindungen, jenachdem sie in wässriger oder alkoholischer Lösung stattfindet. Die in wässriger Lösung entstehende Verbindung ist nach ihren Eigenschaften offenbar

verwandt mit einer auf gleiche Weise aus Phtalylessigsäure entstehende Verbindung, welche Gabriel als Phtalylacetamid bezeichnete. Den beiden Verbindungen, welche ich β Phtalimidylpropionsäure und Phtalimidylessigsäure nenne, kommen folgende Constitutionsformeln zu:



β Phtalimidylpropionsäure. Phtalimidylessigsäure.

Über die Constitution der mit alkoholischem Ammoniak aus dem Doppellacton entstehenden der Phtalimidylpropionsäure isomeren Verbindung $C_{11}H_9NO_3$ konnte kein sicherer Aufschluss erhalten werden, ich bezeichne sie als Phtalimidylpropiolacton, da die Constitution



Phtalimidylpropiolacton.

für dieselbe nicht unwahrscheinlich erscheint.

Das Doppellacton der β Benzoylpropion-o-carbonsäure. Die aus der wässrigen Lösung in Nadeln krystallisirende Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein in feinen weissen Nadeln erhalten; aus den Analysen derselben ergibt sich die Formel $C_{11}H_8O_4$.

1) 0,1451 gr gaben 0,3428 CO_2 und 0,0528 H_2O.
2) 0,1136 gr gaben 0,2667 CO_2 und 0,0417 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_8O_4$.	Gefunden 1)	2)
C	64,70	64,43	64,26
H	3,92	4,04	4,07.

Das Doppelacton ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem Wasser oder in Alkohol, aus dem letzteren wird sie am besten umkrystallisirt und in langen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 120° liegt; bei höherer Temperatur wird sie unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt. Gemäss der Entstehung der Verbindung konnte man zuerst an das Vorliegen einer β Phtalylpropionsäure denken, indessen schmeckt jene nicht sauer, ihre Lösung röthet blaues Lackmuspapier nicht und sie wird auch durch Alkalien nur langsam gelöst. Sie wird durch

dieselben, wie auch beim Kochen mit Wasser in die β Benzoylpropion-o-carbonsäure übergeführt. Nach längerem Kochen lässt die Lösung des Doppellactons in Wasser beim Erkalten nichts mehr auskrystallisiren, beim Eindunsten derselben hinterbleibt ein Syrup, welcher nur langsam Krystallaggregate absetzt. Um die entstandene Säure in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, wurde der Syrup in Aether aufgenommen und Petroleumäther zugesetzt bis bleibende Trübung eintrat. Es schieden sich dann kleine glänzende sechsseitige Prismen mit schiefer Endfläche aus, welche bei 137° schmelzen. Die Analyse gab die für die Formel der β Benzoylpropion-o-carbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ stimmenden Zahlen.

0,2386 gr gaben 0,5196 CO_2 und 0,0939 H_2O

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$	Gefunden.
C	59,45	59,23
H	4,54	4,37

In Wasser und Alkohol ist die bei 137° schmelzende Säure leicht löslich; erwärmt man die noch syrupförmige Säure längere Zeit auf dem Wasserbad und setzt dann Wasser zu, so bleibt eine Verbindung ungelöst, welche sich durch Krystallform und Schmelzpunkt als Doppellacton zu erkennen gab.

Die zweibasische Säure verwandelt sich demnach leicht wieder in das Doppellacton, vielleicht ist aber auch in dem Syrup eine Dioxysäure $C_6H_4(COOH)-C(OH)_2-CH_2-CH_2.COOH$ vorhanden, welche jene Umwandlung am leichtesten verständlich machen würde.

Auch wenn das Doppellacton in Alkalien gelöst und dann eine Säure zugesetzt wird, kann man durch Ausziehen mit Aether die β Benzoylpropion-o-carbonsäure gewinnen.

Die Calcium- und Barium-Salze derselben erhält man durch Kochen des Doppellactons mit frisch gefälltem Calcium resp. Bariumcarbonat.

Das Calciumsalz der β Benzoylpropion-o-carbonsäure scheidet sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung aus, wird beim Erkalten derselben aber wieder gelöst; durch Alkohol

gefällt ist es ein weisses glanzloses Pulver. Die Analyse des lufttrockenen Salzes, welches sein Gewicht auch bei 200° nicht änderte, ergab folgendes Resultat:

0,1836 gr gaben 0,0904 Ca SO_4

	Berechnet für $C_{11} H_8 O_5 Ca$	Gefunden.
Ca	15,38	14,38.

Das Bariumsalz ist in kaltem wie heissem Wasser schwer löslich, aus der heissen Lösung krystallisirt es in kleinen glänzenden Krystallen.

Aus der Analyse des lufttrockenen Salzes ergibt sich die Zusammensetzung $C_{11} H_8 O_5 Ba$:

0,2475 gr gaben 0,1615 Ba SO_4

	Berechnet für $C_{11} H_8 O_5 Ba$	Gefunden.
Ba	38,37	38,36.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Silbernitrat als ein in Wasser unlösliches auch beim Erwärmen beständiges Pulver erhalten. Die Analyse lieferte die für die Zusammensetzung $C_{11} H_8 O_5 Ag_2$ stimmende Zahl:

0,1311 gr gaben 0,0642 Ag.

	Berechnet für $C_{11} H_8 O_5 Ag_2$	Gefunden.
Ag	49,51	49,14.

Reduction des Doppellactons mit Natriumamalgam. Behandelt man das Doppellacton in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam im Überschuss, so fällt Salzsäure dann ein bald erstarrendes Öl; dieses ist die β Phtalidpropionsäure, welche aus Wasser umkrystallisirt bei der Analyse sich als nach der Formel $C_{11} H_{10} O_4$ zusammengesetzt erwiess.

0,1083 gr. gaben 0,2545 CO_2 und 0,0489 H_2O.

	Berechnet für $C_{11} H_{10} O_4$	Gefunden.
C	64,07	64,09
H	4,85	5,02.

Die Phtalidpropionsäure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; aus der concentrirten Lösung in letzteren scheidet sie sich geschmolzen, aus verdünnter Lösung in dünnen glänzenden Blättern aus, welche bei 121° schmelzen.

Mit den kohlensäuren Erdalkalien liefert die Phtalidpropionsäure nach der Formel $C_{11} H_9 O_4 M$ zusammengesetzte Salze, mit den freien Basen die Salze $C_{11} H_{10} O_5 M_2$, die ersteren sind Salze der Phtalidpropionsäure, die letzteren diejenigen der Diaphtalidpropionsäure.

Die durch anhaltendes Kochen der Phtalidpropionsäure der Calcium und Barium-Carbonat entstehenden Salze sind sehr leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar.

Das Silbersalz der Phtalidpropionsäure durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Silbernitrat erhalten ist in Wasser leicht löslich, seine Analyse gab folgende für die Formel $C_{11} H_9 O_4 Ag$ stimmende Zahl:

0,0546 gr gaben 0,0189 Ag.

	Berechnet für $C_{11} H_9 O_4 Ag$.	Gefunden.
Ag	34,50	34,61.

Salze der Diaphtalidpropionsäure. Zur Darstellung eines solchen wurde die Phtalidpropionsäure mit einem Überschuss an Barythydrat längere Zeit gekocht und sodann der letztere durch Kohlensäure gefällt. Beim Eindampfen der Lösung wurde dieselbe wieder alkalisch, was sich auch nach erneuter Sättigung mit Kohlensäure wiederholte. Dies veranlasste mich die Lösung der Phtalidpropionsäure nach dem Kochen mit überschüssigem Barythydrat in der Kälte mit Kohlensäure zu sättigen, sie dann im Vacuum über Schwefelsäure zu verdunsten und den Rückstand in Wasser aufzunehmen; dadurch wurde die Zersetzung des Diaphtalidpropionsauren Barium verhindert. Die so von überschüssigem Barydhydrat befreite Lösung des leichtlöslichen, nicht krystallisirenden Bariumsalzes gab mit Silbernitrat einen Niederschlag des schwerlöslichen Silbersalzes $C_{11} H_{10} O_5 Ag_2$:

0,1682 gr gaben 0,0826 Ag.

	Berechnet für $C_{11} H_{10} O_5 Ag_2$.	Gefunden.
Ag	49,31	49,04.

Nach dem eben Mitgetheilten zeigt sich bei dem Bariumsalz der Diaphtalidpropionsäure dieselbe Unbeständigkeit beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung, welche ich schon bei den

Alkalisalzen des Diaterebinsäure und Diaterebilensäure [1]) und Weltner [2]) neuerdings bei der Diaphenylvalerolactoncarbonsäure beobachtete; Es scheint diese eine allgemeine Eigenschaft der Salze der aus den Lactonsäuren entstehenden zweibasischen Säuren (Diasäuren) zu sein. Eine solche ist bei den Salzen der γ Oxysäuren noch nicht festgestellt, vielleicht ist jedoch das Verhalten des aus dem Terelacton von Frost [3]) erhaltenen Bariumsalzes so zu deuten.

Reduction des Doppellactons mit Jodwasserstoffsäure. Erhitzt man das Doppellacton mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, so findet theilweise Zersetzung desselben unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Kohlenwasserstoffs statt, während in kleiner Menge die γ Phenylbutter-o-carbonsäure entsteht.

Es wurde 1 gr des Doppellactons, 0,5 gr Phosphor und 5 cbcm rauchender Jodwassstoffsäure im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der Inhalt der Röhre aus zwei Schichten bestehend wurde zunächst mit Wasserdampf behandelt, um den dem Cymol ähnlich riechenden Kohlenwasserstoff zu entfernen, und dann die wässrige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und die ungelöst bleibende γ Phenylbutter-o-carbonsäure abfiltrirt. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser lieferte dieselbe in kleinen bei 138—139° schmelzenden glänzenden Blättchen. In kaltem Wasser sind dieselben nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol.

Das Bariumsalz dieser Säure wurde durch Lösen der Säure in Barytwasser dargestellt, es konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da es in Wasser sehr leicht löslich ist; Alkohol fällt das Salz in Flocken, welche beim Erwärmen der Lösung krystallinisch werden. Die Analyse des Salzes gab die für die Formel $C_{11} H_{10} O_4 Ba$ stimmenden Zahlen und beweist, dass die

1) A. d. Ch. 220. 268.
2) Ber. 18. 790.
3) A. d. Ch. 226. 378.

bei 138—139° schmelzende Säure γ Phenylbutter-o-carbonsäure ist. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei.

0,1185 gr gaben 0,0805 Ba SO_4.

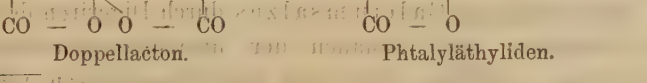
	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Ba$.	Gefunden.
Ba	39,94	39,33.

Das Silbersalz fällt bei Zusatz von Silbernitrat zur concentrirten Lösung des Bariumsalzes flockig aus, einer Reindarstellung zur Analyse ist jedoch seine Leichtlöslichkeit hinderlich.

Verhalten des Doppellactons beim Erhitzen. Es wurde schon erwähnt, dass sich das Doppellacton bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt, diese findet etwa bei 260° statt; um sie zu Ende zu führen wurde das Doppellacton einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das dunkelgefärbte Reactionsprodukt wurde mit Wasserdampf destillirt, es ging ein schwer flüchtiges Öl über, während als Rückstand ein schwarzes in Wasser unlösliches Harz blieb. Das in der Vorlage bald fest werdende Öl wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, in diesem ist dasselbe auch beim Kochen wenig löslich, in Alkohol ist es leicht löslich. Die als Phtalyläthyliden zu bezeichnende Verbindung krystallirt in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 67–69° schmelzen.

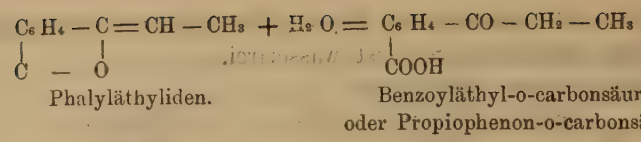
Durch Alkalien wird Phalyläthyliden beim Kochen gelöst und nach Zusatz von Salzsäure entzieht Aether dieser Lösung eine syrupförmige Säure, welche nach längerem Stehen krystallisirte. Diese schmolz bei 89—90° und man darf sie daher wohl als Benzoyläthyl-o-carbonsäure betrachten, welche Gabriel[1]) schon aus Phtalylpropionsäure erhielt und als Propiophenon-o-carbonsäure mit dem Schmelzpunkt 91—92° beschrieb.

Die Bildung des Phtalyläthyliden und der Benzoyläthyl-o-carbonsäure aus Doppellacton ist nach den folgenden Gleichungen leicht versändlich:



Doppellacton. Phtalyläthyliden.

1) Ber. 11. 1014.



Phalyläthyliden. Benzoyläthyl-o-carbonsäure oder Propiophenon-o-carbonsäure.

Einwirkung von Ammoniak in Wasser auf das Doppellacton. Verdünntes Ammoniak löst das Doppellacton in der Kälte farblos auf, beim Erwärmen aber färbt sich die Lösung violett und beim Kochen wird dieselbe ganz dunkel. Diese Färbung verschwindet beim längeren Stehen der Lösung wieder. Versetzt man die dunkelviolette erkaltete Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so wird die violette Verbindung in nur geringer Menge flockig gefällt und die schwach gelb gefärbte Lösung scheidet beim Erwärmen auf dem Wasserbad lange gelbliche Nadeln ab.

Für die letzteren habe ich den Namen β Phtalimidylpropionsäure gewählt, ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse zu $C_{11}H_9NO_3$.

1) 0,1636 gr gaben 0,3929 CO_2 und 0,0678 H_2O.

2) 0,1786 gr gaben 11,5 cbcm Stickstoff bei 10° und 740° mm Druck = 0,0134 gr Stickstoff.

	Berechnet für $C_{11}H_9NH_3$.	Gefunden 1)	2)
C	65,02	65,49	—
H	4,42	4,60	—
N	6,89	—	7,50.

Die β Phtalimidylpropionsäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird sie in haarfeinen schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 225° liegt. Sie ist eine starke Säure, deren Salze jedoch nicht leicht rein zu erhalten sind, weil sich in Lösung beim Erwärmen zersetzen unter Bildung eines gefärbten Produkt, welches jenen fest anhaftet, daher gaben die Analysen der Salze unbefriedigende Zahlen.

Die Lösung des Calciumsalzes durch Digeriren der Säure mit Kalkmilch und Ausfällen der überschüssigen Base mit Kohlensäure erhalten, färbt sich beim Concentriren roth und

das Salz scheidet sich in einer die Flüssigkeit bedeckenden Haut aus; um anhaftenden Farbstoff möglichst zu entfernen wurde dasselbe mit Alkohol ausgekocht.

Das lufttrockene Salz enthält $^1/_2$ Molekül Wasser, welches, beim Trocknen bei 120° weggeht; die Analyse gab die für die Formel $C_{11}H_8NO_3ca + {}^1/_2 H_2O$ stimmenden Zahlen.

0,2020 gr verloren bei 120° 0,0083 H_2O und gaben 0,0234 Ca O.

	Berechnet für $C_{11}H_8NO_3ca + {}^1/_2 H_2O$.	Gefunden.
H_2O	3,89	4,10
Ca	8,63	8,27

Das Bariumsalz durch Digeriren der Säure mit frischgefälltem Bariumcarbonat gewonnen ist in Wasser leichter löslich als das Calciumsalz; es scheidet sich in kleinen glänzenden aber stark gefärbten Krystallen aus, welche statt der für $C_{11}H_8NO_3ba$ berechneten 25,37 % Barium 27,33 % enthielten. Das Salz ist lufttrocken wasserfrei.

Das Silbersalz wird beim Versetzen der Lösung des Calciumsalzes mit Silbersalpeter flockig gefällt; es ist am Licht unbeständig und in Wasser ziemlich leicht löslich. Seine Analyse gab statt der von der Formel $C_{11}H_8NO_3Ag$ verlangten 34,53 % nur 34,04 % Ag.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Doppellacton. Verdampft man eine Lösung des Doppellactons in starkem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad, so färbt sich die Lösung violett und als Rückstand bleibt ein bald erstarrender Syrup von eigenthümlichem Geruch. Das Reactionsprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht farblos und rein zur Analyse erhalten, welche folgende Zahlen gab:

1) 0,1462 gr gaben 0,3467 CO_2 und 0,0609 H_2O.

2) 0,1981 gr gaben 12 cbcm Stickstoff bei 10° und 741 mm Druck = 0,0140 Stickstoff.

	Berechnet für $C_{11}H_8NO_3$.	Gefunden 1)	2)
C	65,02	65,12	—
H	4,43	4,66	—
N	6,89	—	7,07.

Die Verbindung ist demnach der β Phtalimidylpropionsäure isomer, sie mag als Phtalimidylpropiolacton bezeichnet sein.

Das Phtalimidylpropiolacton $C_{11}H_9NO_3$ ist in kaltem Wasser kaum löslich, leicht in heissem Wasser oder Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen hellen, rautenformigen Tafeln, welche gegen 205° unter Zersetzung und Rothfärbung schmelzen.

Beim Kochen und nachherigen Eindampfen dieser Verbindung mit Salzsäure wird das Doppellacton wiedergebildet, während sie durch Auflösen in Ammoniak und Erwärmen mit Salzsäure in die charakteristischen Nadeln der β Phtalimidylpropionsäure mit dem Schmelzpunkt 225° übergeführt wird.

Das Phtalimidylpropiolacton ist in Alkalien auch in der Kälte leicht löslich, es entsteht eine schmutziggrüne Lösung, und wird durch Säuren nicht wieder ausgefällt, da dabei Verwandlung in eine zweibasische sehr leicht lösliche Säure stattfindet. Dieser kommt nach den Analysen ihrer Salze die Formel $C_{11}H_9NO_4$ zu, indessen konnten jene nicht rein gewonnen, werden, da ihre Lösungen keine Erwärmung vertragen. Mit den kohlensauren Salzen der Erdalkalien setzt sich das Phtalimidylpropiolacton nur bei audauerndem Kochen um.

Die Lösung des Bariumsalzes der Säure $C_{11}H_{11}NO_3$, durch Lösen des Phtalimidylpropiolactons in Barytwasser zuerst grünlich dann schwach roth gefärbt erhalten, färbt sich nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch Kohlensäure beim Erwärmen stärker roth: durch Alkohol wurde das Bariumsalz flockig gefällt und enthielt bei 110° getrocknet 36,25 % Barium statt der von Formel $C_{11}H_9NO_4Ba$ verlangten 38,37 % Barium.

Das Calciumsalz auf gleiche Weise dargestellt, wird durch Alkohol krystallinisch gefällt, es ist in Wasser wie das Bariumsalz sehr leicht löslich. Die Analyse der bei 110° getrockneten Salzes ergab 16,29 % Ca statt der für $C_{11}H_9NO_4Ca$ berechneten 15,44 %.

Das Silbersalz wurde sowohl aus dem Calciumsalz wie aus dem Bariumsalz gewonnen; die Lösung derselben gibt mit

Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser schwer löslich ist, sich jedoch nicht umkrystallisiren lässt. Die Analyse des Silbersalzes von verschiedenen Darstellung herrührend gab folgende Zahlen:

1) 0,1621 gr gaben 0,0782 Ag.
2) 0,1104 gr gaben 0,0533 Ag.
3) 0,1707 gr gaben 0,1878 CO_2 und 0,0326 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_4Ag_2$	Gefunden 1)	2)	3)
C	30,34	30,0	—	—
H	2,06	2,12		
Ag	49,67	—	48,2;	48,27.

Die mitgetheilten Analysen lassen, obwohl der Metallgehalt der Salze bedeutend von der Berechnung abweicht, keinen Zweifel, dass eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_4$ jenen Salzen zu Grund liegt.

Eine der Phtalimidylpropionsäure ganz entsprechende Verbindung entsteht bei der Lösung der Phtalylessigsäure in Ammoniak; bevor ich die Derivate des Doppellactons discutire, theile ich daher meine auf die aus Phtalylessigsäure erhaltene Verbindung bezüglichen Beobachtungen mit, weil hier auch einfachere Verhältnisse vorliegen.

Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylessigsäure. Die Lösung der Phtalylessigsäure in Ammoniak gibt mit Salzsäure eine Fällung einer Verbindung $C_{11}H_7NO_3$, welche Gabriel[1]) als Phtalylacetamid auffasste. Die Berechtigung dieser Bezeichnung schien zweifelhaft, da die Verbindung saure Eigenschaften besitzt, sie wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Säuren abgeschieden. Ich habe die Verbindung, da sie gut charakterisirte Salze gibt und auch kohlensäure Salze zersetzt als Phtalimidylessigsäure bezeichnet. Der Schmelzpunkt der aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirenden Säure liegt bei 209°. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie zersetzt und

1) Ber. 15, 1558.

liefert Acetophenoncarbonsäure. Behandelt man Phtalimidylessigsäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelviolett und Salzsäure fällt eine beinah schwarze flockige Verbindung.

Das Calciumsalz der Phtalimidylessigsäure fällt beim Versetzen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium als weisses krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser beinahe unlöslich ist. Das lufttrockene Salz ist nach der Formel $C_{10}H_6NO_3ca + \frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt, das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über 100°.

0,1897 gr gaben 0,0072 H_2O.

0,1659 gr gaben 0,0222 CaO.

	Berechnet für $C_{10}H_6NO_3ca + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
CaO	4,14	3,79
H_2O	9,21	9,55.

Das Bariumsalz durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem Bariumcarbonat dargestellt ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen; es hat die Zusammensetzung, $C_{10}H_6NO_3ba + 2H_2O$, das Krystallwasser entweicht über 100°.

0,1361 gr gaben 0,0151 H_2O und 0,0545 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_6NO_3ba + 2H_2O$	Gefunden.
H_2O	12,30	11,08
Ba	23,41	23,54.

Das Silbersalz $C_{10}H_6NO_3Ag$ aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat erhalten ist in Wasser unlöslich und nicht krystallinisch.

0,1021 gr gaben 0,0370 Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_6NO_3Ag$	Gefunden
Ag	36,49	36,29.

Die Phtalylessigsäure enthält, da sie Carbonate zersetzt noch das Carboxyl der Phtalylessigsäure; es kommen für sie folgende Constitutionsformeln in Betracht:

$$1)\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C - CH_2 - COOH \\ \;\;| \qquad\;\; \| \\ \;\;CO - N \end{array} \qquad 2)\quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C = CH - COOH \\ \;\;| \qquad\;\; | \\ \;\;CO - NH \end{array},$$

wenn man von der möglichen Lactimform für die letztere absieht.

Die Constitution 2) scheint ausgeschlossen, weil die Phtalylessigsäure nach meinen Versuchen weder mit Methylamin noch mit Anilin eine der Phtalimidylessigsäure entsprechende methylirte oder phenylirte Säure gibt. Nimmt man daher Formel 1) als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der Phtalimidylessigsäure an, so könnte man deren Entstehung auf eine primäre Bildung der Benzoylessig-o-carbonsäure zurückführen, welche unter Austausch des Carbonylsaurerstoffatoms gegen Imid und nachfolgender Wasserabspaltung in jene Säure überginge:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C(NH) - CH_2 - COOH - H_2O \\ | \\ CO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 - C - CH_2 - COOH \\ \;|\qquad\;\; \| \\ CO \; - \; N \end{array}$$

Indessen konnte ich durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylessigcarbonsäure die Phtalimidylessigsäure nicht erhalten und man müsste annehmen, dass jene Säure im Entstehungszustande (ehe stabiles Gleichgewicht eingetreten) leichter mit Ammoniak reagire.

Es ist hervorzuheben, dass nach dieser Annahme, die dem Acetessigäther analog constituirte Benzoylessig-o-carbonsäure bei Einwirkung von Ammoniak nicht wie jener eine Amidosäure[1]) sondern eine Imidosäure entstehen lässt.

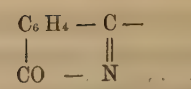
Die grosse Aehnlichkeit der β Phtalimidylpropionsäure mit Phtalimidylessigsäure lässt dieselbe als Homologe erkennen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C - CH_2\,COOH \\ \;|\qquad\;\; \| \\ CO \; - \; N \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4 - C - CH_2 - CH_2\,COOH \\ \;|\qquad\;\; \| \\ CO \; - \; N \end{array}$$

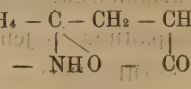
Phtalimidylessigsäure. β Phtalimidylpropionsäure.

Schwieriger ist die Beantwortung der Frage nach der Constitution des Phtalimidylpropiolactons. Dieses steht dem Doppellacton noch näher als die β Phtalimidylpropionsäure, da jenes in diese Säure aber nicht umgekehrt diese in das Phtalimidylpropiolacton übergeführt werden konnte. Die Bildung einer zweibasischen Säure bei Einwirkung freier Basen lässt darauf schliessen, dass die stabile Atomgruppe Phtalimidyl

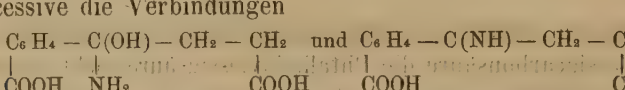
1) Knorr Ber. 17, 2872.



— die Phtalimidylessigsäure fungirt nur als einbasische Säure und das nachher noch zu erwähnende Phtalimidylbenzyl wird nach Gabriel selbst beim Erwärmen nicht angegriffen — nicht in dem Phtalimidylpropiolacton enthalten ist. Vielleicht ist seine Constitution durch die Formel

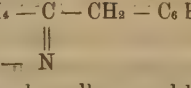


auszudrücken; eine solche Verbindung könnte mit Alkalien successive die Verbindungen



liefern und die letztere wäre die zweibasische Säure $C_{11}H_{11}NO_4$ deren Salze oben (p. 26) beschrieben wurden. Ob die primär aus dem Doppellacton mit wässrigem Ammoniak entstehende Säure, denn erst das Erwärmen mit Salzsäure veranlasst die Ausscheidung der β Phtalimidylpropionsäure, einer jener Formeln entspricht, konnte nicht entschieden werden.

Eine der Phtalimidylessigsäure homologe Verbindung erhielt Gabriel aus Phtalylpropionsäure, sie ist isomer mit der von mir aus dem Doppellacton erhaltenen β Phtalimidylpropionsäure und als α Phtalimidylpropionsäure zu bezeichnen. Diesen schliesst sich auch die Phtalimidylbenzyl zu nennende Verbindung an, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Desoxybenzoincarbonsäure nach Gabriel[2]) entsteht und der die Constitution



zukommt. Die Bildung derselben erklärt sich durch einen Austausch des Carbonylsauerstoffatoms gegen Imid, wie er auch oben bei der Benzoylessigcarbonsäure vorausgesetzt wurde.

1) Ber. 11. 1014.

2) Ber. 11. 1682.

Auch die nach Gräbe und Schmalzigang[1]) aus Diphtalyllactonsäure mit Ammoniak entstehende Verbindung $C_{16}H_9NO_3$ dürfte hier zu erwähnen und als Phtalimidylphtalid aufzufassen sein.

Die Bildung der Phtalimidylessigsäure erinnert an die überraschende Reactionsfähigkeit der Mekon-, Chelidon-, Cumalin- und Dehydracetsäure mit Ammoniak, welche bekanntlich Pyridinderivate liefern, ob jedoch einer dieser Säuren eine der Phtalylessigsäure analoge Constitution, einer Lactonsäure, zukommt, scheint nach den vorhanden Beobachtungen unentschieden.

3. Isoäthindiphtalyl.

Die Trennung des Isoäthindiphtalyls von anderen Verbindungen mit Hülfe des Anilins wurde schon p. 8 erwähnt; durch das kochende Anilin werden die gelben Nadeln in das nachher zu besprechende Diphtalsuccinanilid verwandelt und das Isoäthindiphtalyl krystallisirt unverändert in schönen rothen Nadeln aus. Für die Analyse wurden dieselben noch aus Nitrobenzol umkrystallisirt, sie lieferte folgende Zahlen:

1) 0,1025 gr gaben 0,2777 CO_2 und 0,0331 H_2O.
2) 0,1106 gr gaben 0,3019 CO_2 und 0,0367 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$.	Gefunden 1)	2)
C	74,48	73,89	74,44
H	3,48	3,58	3,68.

Demnach entspricht die Zusammensetzung der Verbindung der Formel $C_{18}H_{10}O_4$, sie ist dem Aethindiphtalyl isomer und als Isoäthindiphtalyl zu bezeichnen; in Wasser und Alkohol ist dieses unlöslich, schwer löslich in Essigsäure, leicht dagegen in kochendem Nitrobenzol und Anilin, aus welchen es sich in rothen Nadeln mit grünen Flächenglanz ausscheidet; bei 280° schmilzt das Isoäthindiphtalyl noch nicht.

In Alkalien löst sich das Isoäthindiphtalyl beim Kochen mit violetter Farbe unter Bildung von schwerlöslichen Salzen, diese

1) A. d. Ch. 228. 137.

werden jedoch durch Wasser oder Kohlensäure zersetzt und die Verbindung unverändert gefällt; auch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali führt keine weitere Umwandlung herbei.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön rother Farbe, ohne die Verbindung zu verändern. Rauchende Salpetersäure löst die Verbidung beim Erwärmen und Wasser fällt ein hellgelbes flockiges Produkt, welches indessen beim Umkrystallisiren aus Essigsäure Isoäthindiphtalyl zurückliefert.

Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken nicht auf das Isoäthindiphtalyl ein; ebenso ist Phenylhydrazin ohne Einwirkung auf jenes.

Erhitzt man die rothen Nadeln mit Jodwasserstoff und Phosphor einige Stunden auf 180°—190°, so verschwinden sie vollkommen; das Reactionsprodukt ist jedoch nicht einheitlich, es entstehen neutrale und saure Verbindungen, die letzteren zum Theil leicht krystallisirend. Bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge war eine Untersuchung derselben unmöglich.

Durch die Oxydation des Isoäthindiphtalyls mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht eine zweibasische Säure, welche jedoch wegen ihrer Veränderlichkeit nicht näher untersucht werden konnte. Um diese zu erhalten wurde jene Verbindung mit überschüssigem Kalihydrat gekocht und eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali allmählig zugesetzt bis auch bei anhaltendem Erwärmen die Farbe der Alkaliverbindung des Isoäthindiphtalyls nicht mehr auftrat, ein Zeichen, dass jenes vollkommen oxydirt war. Die Menge des verbrauchten Kaliumpermanganats entsprach ungefähr zwei Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül des Isoäthindiphtalyls. Die gelbe alkalische auf dem Wasserbad concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure eine Säure in kleinen weissen Nadeln aus, dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzen sie sich unter Verharzung und Bildung einer violett gefärbten Verbindung. Das aus ihnen mit Barytwasser entstehende Bariumsalz ist in Wasser leicht

löslich, mit Silbernitrat liefert es ein unlösliches rothes Silbersalz, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

0,1463 gr gaben 0,2283 CO_2; 0,0240 H_2O und 0,0566 Ag.
entsprechend 42,55 % C; 1,72 % H und 38,68 % Ag.

Diese scheinen auf eine Säure $C_{18}H_{10}O_6$ hinzudeuten; das Silbersalz $C_{18}H_8O_6Ag_2$ verlangt

40,29 % C 1,49 H und 40,29 Ag.

Die Bildung des Isoäthindiphtalyls entspricht der Gleichung

$$2C_8H_4O_2 + C_4H_6O_4 = C_{18}H_{10}O_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die abgespaltene Kohlensäure und der Wasserstoff des abgespaltenen Wassers aus der Bernsteinsäure stammt, dann hat man die Formel:

$$C_8H_4O_2 = C_2H_2 = C_8H_4O_2.$$

Die Annahme, dass eine lactonartige Verbindung, etwa ein Polymeres des Aethindiphtalyl vorliege, lässt die Beständigkeit gegenüber von Alkalien nicht verstehen; es liegt dagegen nahe an eine Verbindung von der Constitution eines complicirten Ketons $C_6H_4(CO_2)_2C_2H_2(CO)_2C_6H_4$ zu denken. Die schon erwähnte Indifferenz der Verbindung gegen Phenylhydrazin dürfte wohl nicht als Beweis gegen eine solche Auffassung gelten, da auch das Anthrachinon nur sehr schwer mit Hydroxylamin reagirt[1]); dessen Verhalten gegen Phenylhydrazin ist noch nicht bekannt.

4. Diphtalsuecinanilid.

In den Anilinmutterlaugen des Isoäthinphtalyls ist das Umwandlungsprodukt der neben jenem bei der Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Bernsteinsäure erhaltenen leichter löslichen gelben Nadeln (siehe p. 8) enthalten. Wenn man das Anilin abdestillirt, am besten mit Wasserdampf, so bleibt die neue Verbindung etwas braun gefärbt zurück und wird durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben rein erhalten.

1) Goldschmidt, Ber. 16. 2179.

Die Analysen erweisen die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}N_2O_4$:

1) 0,1897 gr gaben 0,5261 CO_2 und 0,0881 H_2O.
2) 0,1656 gr gaben 0,4608 CO_2 und 0,0773 H_2O.
3) 0,1206 gr gaben 0,3366 CO_2 und 0,0582 H_2O.
4) 0,2312 gr gaben bei 14° und 740 mm Druck 11,7 cbcm = 0,0135 Stickstoff.

	Berechnet für $C_{30}O_{24}N_2O_4$.	Gefunden.			
		1)	2)	3)	4)
C	75,63	75,63	75,88	76,12	—
H	5,04	4,98	5,18	5,36	—
O	5,88	—	—	—	5,86.

Um ihre Entstehung aus Phtalsäure, Bernsteinsäure und Anilin anzudeuten bezeichne ich die Verbindung als Diphtalsuccinanilid; dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, schwer löslich auch in heissem Alkohol, aus dem es am besten umkrystallisirt wird. Aus Anilin krystallisirt es in grösseren schiefprismatischen Krystallen, aus Alkohol wird es als krystallinisches weisses Pulver erhalten. Die Verbindung schmilzt nach vorheriger Gelbfärbung bei 267° unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren oder Essigsäure färbt sich die Verbindung gelb und erleidet eine Umwandlung, welche auch bei längerem Erhitzen mit Anilin stattfindet.

Von alkoholischem Kali wird die Verbindung schon in der Kälte leicht gelöst, durch Wasser und Kohlensäure wird sie unverändert gefällt, auch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt die Verbindung nicht.

Die Umwandlung, welche das Diphtalsuccinanilid unter dem Einfluss von Säuren erfährt, wurde untersucht und zu dem Zweck dasselbe mit Eisessig und concentrirter Chlorwassersoffsäure mehrere Stunden gekocht. Das durch Wasser gefällte Reactionsprodukt wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und in schönen kleinen gelben Prismen erhalten, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{30}H_{20}N_2O_2$ ergibt; ich bezeichne die Verbindung als Diphtalsuccindehydranilid.

1) 0,1483 gr gaben 0,4448 CO_2 und 0,0638 H_2O.

2) 0,1353 gr gaben 0,3969 CO_2 und 0,0585 H_2O.

3) 0,1016 gr gaben 0,3077 CO_2 und 0,0441 H_2O.

4) 0,2232 gr gaben bei 7° und 759 mm Druck 12,2 cbcm = 0,0148 Stickstoff.

5) 0,2933 gr gaben bei 16° und 747 mm Druck 16,4 cbcm = 0,0188 Stickstoff.

Aus diesen Analysen ergeben sich:

	1)	2)	3)	4)	5)
C	81,79	82,34	82,58	—	—
H	4,77	4,80	4,82	—	—
N	—	—	—	6,51	6,40

während die Formel $C_{30}H_{20}N_2O_2$ verlangt:

C 81,81 H 4,54 N 6,36.

Das Diphtalsuccindehydranilid ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Essigsäure ist es nur schwer löslich; bei 280° schmilzt es noch nicht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es unter Bildung einer Säure zersetzt, welche durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird. Da diese selbst nicht einheitlich erschien, nicht krystallisirt werden konnte und auch die Salze keine erfreulichen Eigenschaften zeigten, wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Die Beziehung des Diphtalsuccinanilids zum Diphtalsuccindehydranilid ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_{30}H_{24}N_2O_4 - 2H_2O = C_{30}H_{20}N_2O_2$$

Diphtalsuccinanilid. Diphtalsuccindehydranilid.

es findet eine Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus dem ersteren statt. Das Diphtalsuccinanilid $C_{30}H_{24}N_2O_4$ enthält zwei Anilinreste, die Verbindung, welche mit dem Anilin in Reaction trat, demnach 18 Kohlenstoffatome; am einfachsten erscheint die Annahme, eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ vereinige sich mit zwei Molekülen Anilin.

$$C_{18}H_{10}O_4 + 2C_6H_5NH_2 = C_{30}H_{24}N_2O_4.$$

Diese Folgerung gab Veranlassung das Verhalten des Aethindiphtalyl, welchem jene Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$

zukommt, gegen Anilin zu prüfen. Das Aethindiphtalyl*) lässt sich, wie Gabriel auch angibt, aus Anilin umkrystallisiren, beim längeren Kochen damit entsteht indessen eine leicht im Anilin lösliche Verbindung, welche durch Säuren ausgeschieden in nicht krystallisirbaren, in Alkohol sehr leicht löslichen Flocken erhalten wird. Aethindiphtalyl gibt also nicht jenes Diphtalsuccinanilid, ob etwa eine andere isomere Verbindung $C_{18}H_{10}O_4$ demselben zu Grund liegt, muss ich unentschieden lassen.

*) Auch mit Ammoniak reagirt das Aethindiphtalyl beim Erhitzen im geschlossenen Rohr und es entsteht neben einer alkohollöslichen gelben Verbindung, eine in Nadeln krystallisirte in allen versuchten Lösungsmitteln unlösliche gelbrothe Verbindung.

Condensation des Phtalsäureanhydrids mit Brenzweinsäure.

Ehe mir die nähere Untersuchung der aus Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure entstehenden Verbindungen gezeigt hatte, dass diese auch im einfachsten Molekülverhältniss 1 : 1 zusammentreten und das Doppellacton entsteht, erwartete ich durch Condensation der Brenzweinsänre, weil diese nur ein Methylen enthält, mit Phtalsäureanhydrid leichter eine Verbindung durch Vereinigung zweier Moleküle, eine Säure von der Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = C(COO)H - CH(CH_3)COOH \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{array}$$

erhalten zu können. Diese der Isophenylcrotonsäure analoge Säure sollte zu weiteren Versuchen dienen.

Die Untersuchung der Reaction zeigte nun, dass als Hauptprodukt eine dem Aethindiphtalyl entsprechende Verbindung entsteht, welcher die Constitution

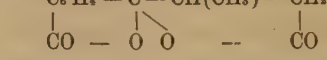
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = C(CH_3) - CH = C - C_6H_4 \\ | \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad | \quad | \\ CO - O \quad\quad\quad\quad\quad O \quad CO \end{array}$$

zukommt und die als Diphtalylpropin zu bezeichnen ist.

Als zweites Reactionsprodukt wurde eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_2$ erhalten, welche identisch ist mit dem von Gabriel aus Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure erhaltenen Phtalylisopropyliden;

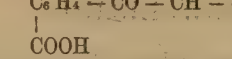
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = C - (CH_3)_2 \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{array}$$

dieses ist offenbar aus einer dem oben beschriebenen Doppellacton homologen Verbindung entstanden



wie das Phtalyläthyliden aus dem Doppellacton. Meine Bemühungen jenes homologe Doppellacton auch zu erhalten waren jedoch ohne Erfolg.

Aus dem Phtalylisopropyliden entsteht bei Einwirkung von Alkalien die Benzoylisopropyl-o-carbonsäure



welche durch Reductionsmittel in Phtalidisopropyl und die Isobutyl-o-Benzoesäure übergeführt wird.

Zur Darstellung der Condensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid und Brenzweinsäure*) nahm ich diese in dem gleichen Mengenverhältniss, wie bei der Bernsteinsäure; 3 Thle. Phtalsäureanhydrid, 3 Thle Brenzweinsäure und 1 Thl. Natriumacetat wurden innigst gemischt ungefähr 2 Stunden im Ölbad auf 240°—250° erhitzt.

Die mit Wasser ausgekochte Masse gab an Alkohol ein braunes Öl ab und der gelbe Rückstand wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Nitrobenzol gereinigt.

Die Analyse des Produkts gab die für die Formel $C_{19}H_{12}O_4$, des Diphtalylpropins stimmenden Zahlen:

0,1074 gr gaben 0,2955 CO_2 und 0,0362 H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_4$	Gefunden.
C	75,00	75,03
H	3,98	3,77.

*) Die Brenzweinsäure gewann ich aus Citraconsäure und glaube, dass ich dieser Weg empfiehlt, wenn es sich darum handelt schnell grössere Mengen von Brenzweinsäure zu erhalten Die Citraconsäure wurde in wässriger Lösung mit wenig mehr als der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam behandelt, dann Salzsäure zugesetzt um die Brenzweinsäure frei zu machen, eingedampft und der trockene Rückstand mit Aether extrahirt. Die aus diesem zuerst krystallisirenden Partien sind reine Brenzweinsäure.

Das Diphtalylpropin besteht aus feinen gelben glänzenden Nadeln, welche bei 280° noch nicht schmelzen. In Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, kaltem Eisessig und Nitrobenzol, kann die Verbindung am besten aus einem Gemisch von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisirt werden.

Durch Alkalien wird das Diphtalylpropin in der Wärme gelöst unter Bildung einer Säure.

Der alkoholische Auszug des Reactionsprodukts scheidet beim Verdunsten feine gelbliche Nadeln aus und aus der dickflüssigen dunkelgefärbten Mutterlauge konnte noch mehr von derselben Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden. Die Analyse erwiess, dass eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_2$, das Phtalylpropyliden vorliege:

0,1208 gr gaben 0,0622 H_2O und 0,3359 CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$	Gefunden.
C	75,80	75,78
H	5,74	5,72

Man erhält das Phtalylisopropyliden durch Krystallisation aus Alkohol in weissen Nadeln oder Prismen, welche bei 95°—96° schmelzen; in Wasser sind dieselben auch beim Kochen schwer löslich, mit Wasserdämpfen ist die Verbindung wenig flüchtig; in Alkohol ist sie leicht löslich.

Gabriel[1]) beobachtete die gleichen Eigenschaften an der aus Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO+CH(CH_3)_2COOH = C_6H_4-C=C-(CH_3)_2+H_2O \\ \;\;\,|\qquad\;\;| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \;CO-O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO-O \qquad\qquad\qquad +CO_2 \end{array}$$

entstehenden Verbindung, welche er damals noch, wie alle ähnlich entstehenden, als Keton $C_6H_4(CO)_2=C=(CH_3)_2$ auffasste.

Benzoylisopropyl-o-carbonsäure. Das Phtalylisopropyliden geht beim Kochen mit Alkalien sehr schwer in Lösung, nach Gabriel findet die Zersetzung durch dasselbe nur über 100° statt; wie bei dem Aethindiphtalyl fand ich, dass nach

---

1) Ber. 11. 1883.

Zusatz von etwas Alkohol die Verseifung leicht stattfindet. Die alkalische Lösung scheidet beim Eindampfen ein Öl aus, welches beim Erkalten schnell krystallinisch erstarrt, es besteht aus dem Kaliumsalz der neuen Säure. Auf Zusatz von Salzsäure wird dieselbe als bald festwerdendes Öl gefällt. Durch Krystallisation aus Wasser gereinigt hatte die Säure die erwartete Zusammensetzung $C_{11} H_{12} O_3$.

0,1278 gr gaben 0,3207 CO_2 und 0,0716 H_2O

	Berechnet für $C_{11} H_{12} O_3$	Gefunden.
C	68,74	68,43
H	6,25	6,22.

Die Benzoylisopropyl-o-carbonsäure krystallisirt aus Wasser in grossen zu Blättern vereinigten Nadeln, welche bei 120°—121° schmelzen; in kaltem Wasser sind dieselben wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol.

Durch Reduction der Penzoylisopropyl-o-carbonsäure mit Natriumamalgam entsteht eine Verbindung, welche aus der alkalischen Lösung durch Säuren als Flüssigkeit abgeschieden wird; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in Wasser nur wenig löslich. Sie ist als Phtalidisopropyl aufzufassen.

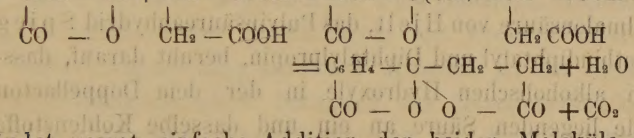
Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf die Benzoylisopropyl-o-carbonsäure im geschlossenen Rohr bei 180°—200° führt zur Bildung einer Säure, welche bei 70° schmilzt und in Wasser nur wenig löslich ist, in ihr liegt wahrscheinlich die Isobutyl-o-Benzoesäure vor; sie konnte indessen nicht untersucht werden, weil sie, auch bei Änderung der Mengen der reagirenden Verbindungen und der Temperatur, nur in kleiner Menge erhalten wurde.

Um das Homologe des Doppellactons zu gewinnen, wurden verschiedene Versuche gemacht, jedoch vergeblich; es zeigte sich, dass, auch wenn die Reactionstemperatur möglichst niedrig bei 220° gehalten wurde, immer das Phtalylisopropyliden entsteht. Eine Vermehrung der Brenzweinsäure gegenüber der Menge des Phtalsäureanhydrids ändert das Ergebniss insofern das Phtalylisopropyliden dann in grösserer Menge sich bildet.

Eine innere Condensation analog derjenigen, welche von Phenylisocrotonsäure zu Naphtol führt, hat die Untersuchung der Condensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure und Brenzweinsäure nicht kennen gelehrt; die der Phenylisocrotonsäure entsprechenden Säuren wurden nicht erhalten. Ob die Bildung des Isoäthindiphtalyls und Diphtalsuccinanilids auf einer Ringschliessung beruht, ist nicht entschieden worden, scheint aber wahrscheinlich.

Unter den mitgetheilten Beobachtungen geben jedoch zwei Veranlassung zu Betrachtungen über die Condensationsvorgänge, die Entstehung des Doppellactons der β Benzoylpropion--o-carbonsäure und des Phtalylisopropylidens.

Die Bildung des Doppellactons aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



es findet zuerst einfache Addition der beiden Moleküle statt, dann Lactonbildung unter Wasseraustritt und Abspaltung von Kohlensäure. Die erste und zweite Reactionsphase entspricht ganz den Vorgängen bei der von Jayne[1]) beobachteten Bildung der Phenylparakonsäure aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure während diese aber dann Isophenylcrotonsäure unter Verlust des Lactoncarboxyls liefert, entsteht in jenem Fall das Doppellacton, indem sich das freie Carboxyl abspaltet. Die primäre Addition der beiden Moleküle ist das Wesentliche der Reaction; die Condensationen mit Phtalsäureanhydrid verlaufen ganz analog der Perkin'schen Reaction, wie sie uns durch Fittig's Untersuchungen klar gelegt wurde.

Bei den Condensationen des Phtalsäureanhydrids ist also nicht, wie Gabriel früher annahm das extraradikale Sauerstoffatom sondern eines der Carbonyle betheiligt; dieses wurde

1) A. d. Ch. 216. 94.

zwar schon vielfach angenommen — Lach[1]) untersuchte das Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Hydroxylamin als Repräsentanten der Lactonsäuren — indessen hatte Gabriel gezeigt, dass auch die andere Auffassung alle Reactionen verstehen lasse und erst neueste Versuche[2]), welche das Phtalylmethylen (Methylenphtalid nach Gabriel und dessen Bromderivate als ungesättigte Verbindungen charakterisirten, veranlassen auch ihn die Phtalylessigsäure als Lactonsäure aufzufassen.

Dafür spricht auch die Umwandlung der Benzoylessig-o-carbonsäure in Phtalylessigsäure unter Einwirkung von Schwefelsäure.

Die Eigenthümlichkeit des Doppellactons der β Benzoylpropion-o-carbonsäure anderen Lactonen gegenüber, welche auch zweimal den Lactonring enthalten wie das Nonodilacton aus Diallylmalonsäure von Hjelt, das Pulvinsäureanhydrid Spiegel's das Aethindiphtalyl und Diphtalylpropin, beruht darauf, dass die beiden alkoholischen Hydroxyle in der dem Doppellacton zu Grunde liegenden Säure an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Aus der Entstehung des Phtalylisopropyliden aus Phtalsäureanhydrid und Brenzweinsäure folgt, dass das Phtalyl nicht, wie oben vorausgesetzt wurde, in das Methylen der letzteren zuerst eintritt sondern in das Methin, denn in jenem Fall hätte man nicht Phtalylisopropyliden sondern Phtalylpropyliden erhalten müssen. In der That liegt, nachdem wir aus Fittig's Untersuchungen wissen, dass bei der Perkin'schen Reaction eine primäre Addition der zu vereinigenden Moleküle stattfindet, auch gar kein Grund vor für jene Voraussetzung, im Gegentheil musste wahrscheinlich das Methin der Pyroweinsäure bei der Vereinigung der beiden Moleküle betheiligt sein, weil die einzelstehenden Wasserstoffatome unter sonst analogen Verhältnissen allgemein reactionsfähiger erscheinen.

1) Ber. 16. 1683.
2) Ber. 17. 2831.

Die gleichen Erwägungen auf die Condensation zwischen Benzaldehyd und Brenzweinsäure angewandt, führen dann zu der Frage, ob der von Penfield[1]) erhaltenen Phenylhomoparakonsäure nicht die Constitution 1) zukommt, deren Möglichkeit neben 2) gar nicht dscutirt wird.

1) $C_6H_5-CH-C(CH_3)COOH-CH_2$ (O — CO) 2) $C_6H_5C-CH(COOH)-CH(CH_3)$ (O — CO)

Der aus dieser entstehende Kohlenwasserstoff müsste dann allerdings wohl identisch sein mit dem β Butenylbenzol, welches auch aus Benzaldehyd und Isobuttersäure entsteht und aus der beobachteten Siedepunktsdifferenz der auf beiden Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe könnte man vielleicht auf die Berechtigung der von Penfield gewählten Formel schliessen. Herr Prof. Fittig war so freundlich mir mitzutheilen, dass neben der von Penfield unsersuchten Phenylhomoparakonsäure bei der Condensation des Benzaldehyds mit Brenzweinsäure auch die isomere Lactonsäure entsteht; demnach ist die oben angedeutete Gesetzmässigkeit bezüglich der Reactionsfähigkeit der vereinzelt stehenden Wasserstoffatome bei den Condensationen keinesfalls allgemein gültig.

1) A. d. CH. 216. 119.

Thesen.

1) Kohlenoxyd ist die einzige bekannte Verbindung, in welcher ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom angenommen werden muss.

2) Die Auffassung der Chinone als Diketone entspricht dem Verhalten derselben am besten.

3) Wir haben keine ausreichenden Kriterien zur Unterscheidung der physikalischen und chemischen Isomerie.

4) Die Theorie verlangt nicht nur exothermische chemische Processe.

5) Die Periodicität in den Eigenschaften der Elemente spricht dafür, dass diese gemeinschaftlicher Abstammung sind.